

**TETRAKISAZO COMPOUND OR ITS SALT AND DYE-BASED POLARIZING FILM  
CONTAINING THE SAME**

**Patent number:** JP2002220544  
**Publication date:** 2002-08-09  
**Inventor:** OTA YOSHITERU; HAYASHI SHIGETOSHI  
**Applicant:** SUMITOMO CHEM CO LTD  
**Classification:**  
- international: C09B31/30; G02B5/30  
- european:  
**Application number:** JP20010255808 20010827  
**Priority number(s):**

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002220544**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a salt of a tetrakisazo compound useful as a dye in a dye-based polarizing film.

**SOLUTION:** This compound is e.g. a salt of a tetrakisazo compound represented by the formula (I) (wherein A is a naphthyl group which has 1-3 sulfo(s) or a phenyl group which has 1-2 water-soluble group (s) selected from sulfo and carboxy and may have a lower alkyl or alkoxy; R1 to R4 are each H or a lower alkyl; R5 is H or sulfo; E is a phenyl group which may have 1-3 group(s) selected from hydroxy, amino, nitro, sulfo, carboxy, lower alkyls and lower alkoxys).

---

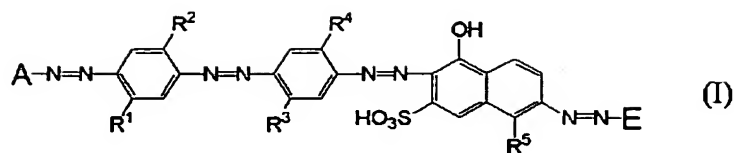
Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

キシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、低級アルキル及び低級アルコキシから選ばれる1～3個の基を有してもよいフェニルを表す。)で示されるテトラキシアゾ化合物の塩等。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 下式 (I)

## 【化1】



(式中、Aは、1～3個のスルホを有するナフチルを表すか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の水溶性基を有し、低級アルキル若しくは低級アルコキシを有していてもよいフェニルを表す。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、同一又は相異なり、水素若しくは低級アルキルを表し、R<sup>5</sup>は水素若しくはスルホを表し、Eはヒドロキシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、低級アルキル及び低級アルコキシから選ばれる1～3個の基を有していてもよいフェニルを表す。)で示されるテトラキシアゾ化合物又はその塩。

【請求項2】 Aが、2～3個のスルホを有する2-ナフチル、若しくは、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の水溶性基を有するフェニルである請求項1に記載のテトラキシアゾ化合物又はその塩。

【請求項3】 R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>が、同一又は相異なり、水素若しくはメチルである請求項1～2に記載のテトラキシアゾ化合物又はその塩。

【請求項4】 Eが、p-ヒドロキシフェニル若しくはp-アミノフェニルである請求項1～3に記載のテトラキシアゾ化合物又はその塩。

【請求項5】 請求項1～4に記載のテトラキシアゾ化合物又はその塩を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜。

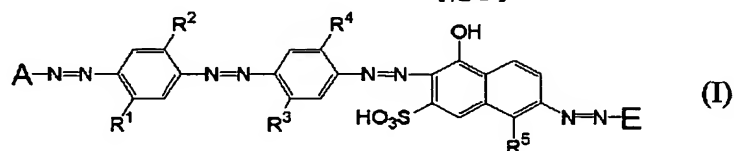
【請求項6】 偏光膜基材が、ポリビニルアルコール系の樹脂からなるフィルムである請求項5に記載の染料系偏光膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、テトラキシアゾ化合物又はその塩、及び、それらを含有してなる染料系偏光膜に関するものである。

## 【0002】



【0007】 (式中、Aは、1～3個のスルホを有するナフチルを表すか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の水溶性基を有し、低級アルキル若しくは低級アルコキシを有していてもよいフェニルを表す。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、同一又は相異なり、水素若しくは低級アルキルを表し、R<sup>5</sup>は水素若しくはスルホを表し、E

【従来の技術】 偏光膜は、延伸配向したポリビニルアルコール系のフィルム又は、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸若しくはポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエン系のフィルム等の偏光膜基材に、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を含有させて製造される。これらのうち、ヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能には優れるものの、熱に対する耐久性や水に対する耐久性が劣るため、高温・高湿の状態ではその性能が低下するという問題がある。このような耐久性を向上させるために、ホルムアルデヒド又はホウ酸を含む水溶液で処理する方法や、透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法等が考えられているが、未だ十分とはいえない。

【0003】 一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜は、ヨウ素系偏光膜に比べて熱及び水に対する耐久性に優れるものの、一般に初期偏光性能が劣る傾向があり、特に初期偏光性能に優れた偏光膜用染料が要望されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、偏光膜製造時の染色性が良好であり、偏光性能や、高温、高湿条件における耐久性及び耐光性に優れ、且つ、高分子フィルムに二色性染料を吸着配向させてなる液晶プロジェクター用途等の偏光膜において、500～580nmの範囲の領域をカバーする染料を探索した結果、特定のテトラキシアゾ化合物或いはその塩が上記目的を達成することを見出して、本発明を完成するに至った。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、(イ) 下式 (I)

## 【0006】

## 【化2】

はヒドロキシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、低級アルキル及び低級アルコキシから選ばれる1～3個の基を有していてもよいフェニルを表す。)で示されるテトラキシアゾ化合物又はその塩、並びに、(ロ) 上記(イ)のテトラキシアゾ化合物又はその塩を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜を提供するものであ

る。

【0008】

【発明の実施の形態】上式(I)におけるAは、1~3個のスルホを有するナフチルであるか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1~2個の水溶性基を有し、低級アルキル若しくは低級アルコキシを有していてもよいフェニルを表す。該低級アルキル及び低級アルコキシとしては、炭素数1~4の直鎖又は分岐状の基が好ましい。低級アルキルの具体例としては、メチル、エチル及びプロピル等が挙げられる。低級アルコキシの具体例としては、メトキシ、エトキシ及びプロポキシ等が挙げられる。上記Aで示されるフェニルとしては、例えば2-, 3-又は4-スルホフェニル、2-, 3-又は4-カルボキシフェニル、2-, 4-又は2-, 5-ジスルホフェニル、3-, 5-ジカルボキシフェニル、2-カルボキシ-4-又は-5-スルホフェニル、及び、2-又は3-メチル-4-スルホフェニル等が挙げられる。

【0009】上記Aで示されるナフチルとしては、例えば、5-, 6-, 7-又は8-スルホ-2-ナフチル、4-, 5-, 6-又は7-スルホ-1-ナフチル、1-, 5-, 6-, 8-, 4-, 8-, 5-, 7-又は3-, 6-ジスルホ-2-ナフチル、3-, 6-又は4-, 6-ジスルホ-1-ナフチル、及び、1-, 5-, 7-, 3-, 6-, 8-又は4-, 6-, 8-トリスルホ-2-ナフチル等が挙げられる。Aとしては、4-スルホフェニル、及び、1-, 5-, 6-, 8-, 4-, 8-, 5-, 7-又は3-, 6-ジスルホ-2-ナフチル等のジスルホ-ナフチルが好ましく、殊に4-スルホフェニル及びジスルホ-2-ナフチルが好ましい。

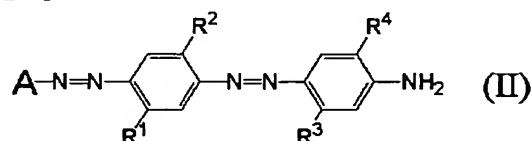
【0010】R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、同一又は相異なり、水素又は低級アルキルである。該低級アルキルとしては、先にAで示されるフェニルにおける置換基として例示した基等が挙げられる。R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>としては、同一又は相異なり、水素又はメチルが好ましい。R<sup>5</sup>は水素又はスルホを表すが、水素がより好ましい。Eはヒドロキシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、低級アルキル及び低級

アルコキシから選ばれる1~3個の基を有していてもよいフェニルを表すが、該低級アルキル及び該低級アルコキシとしては、先にAで示されるフェニルにおける置換基として例示した基が挙げられる。Eとしては、4-ヒドロキシフェニル又は4-アミノフェニルが好ましい。

【0011】テトラキシアゾ化合物(I)又はその塩は、例えば、以下に述べる方法によって製造することができる。即ち、先ず、下式(II)

【0012】

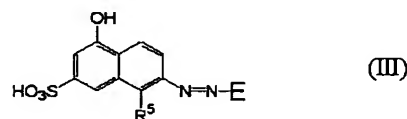
【化3】



【0013】(式中、A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は前記の意味を表す。)で示されるジシアゾ化合物を、酸性の水性媒体中、5~40℃の条件下で亜硝酸ナトリウムと反応させて、ジアゾ化する。得られたジアゾ化物を、下式(III)

【0014】

【化4】

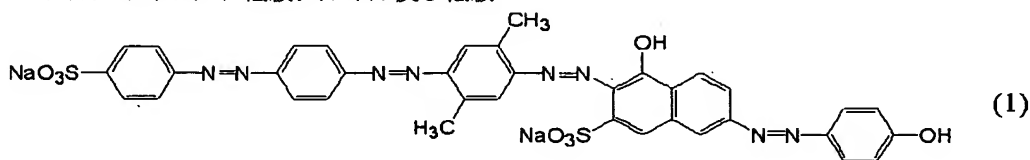


【0015】(式中、R<sup>5</sup>及びEは前記の意味を表す。)で示されるナフトール化合物と、水性媒体中、5~40℃、pH6~11の条件下で反応させることにより、式(I)で示されるテトラキシアゾ化合物又はその塩を得ることができる。

【0016】式(I)で示されるアゾ化合物としては、例えば、

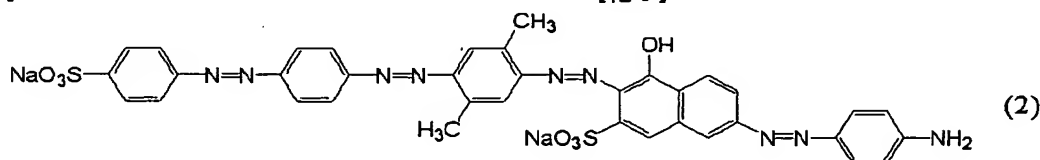
【0017】

【化5】



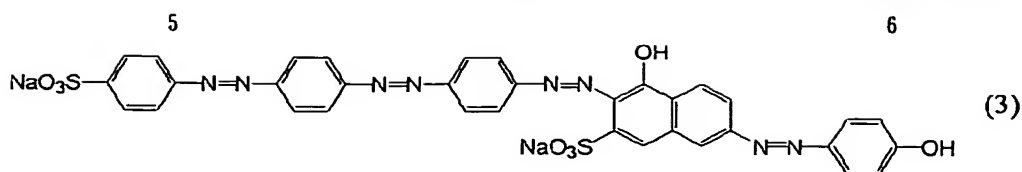
【0018】

【化6】

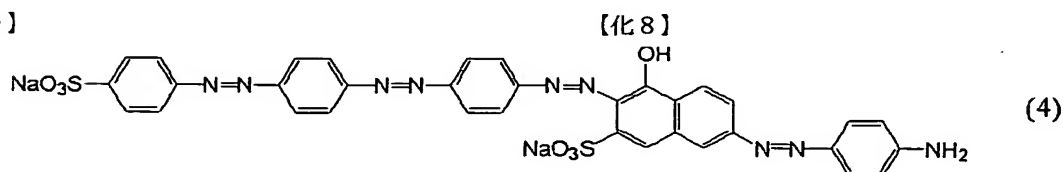


【0019】

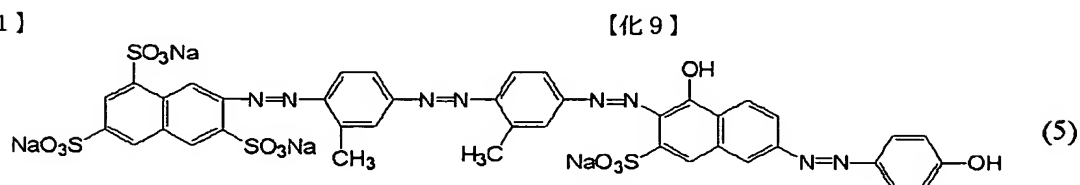
【化7】



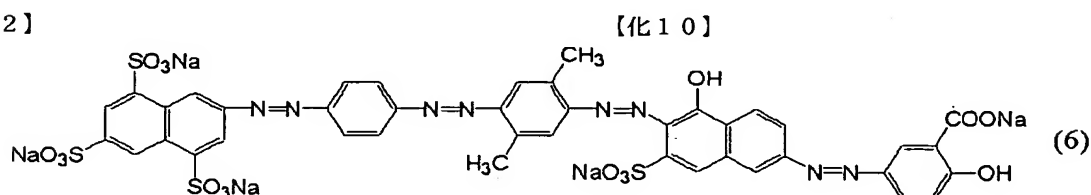
【 0 0 2 0 】



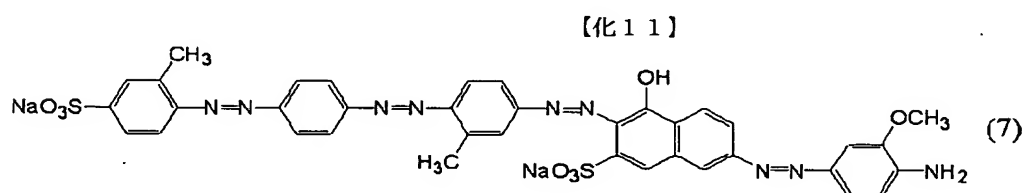
【 0 0 2 1 】



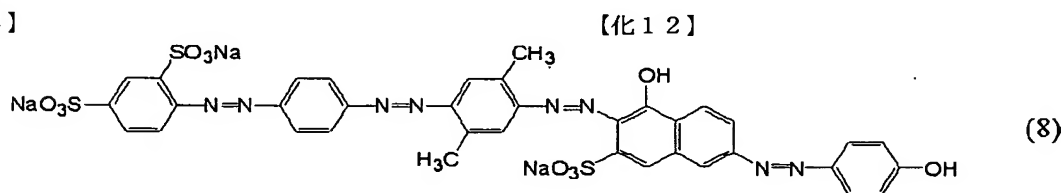
【 0 0 2 2 】



【 0 0 2 3 】



【 0 0 2 4 】



【 0 0 2 5 】 等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】 上記テトラキシアゾ化合物 (I) が塩の形で存在する場合、その塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩やカリウム塩のようなアルカリ金属塩、アンモニウム塩、及び、エタノールアミン塩やアルキルアミン塩のような有機アミン塩等が挙げられる。テトラキシアゾ化合物 (I) を偏光膜基材に含有させる場合は、ナトリウム塩の形で用いるのが好ましい。

【 0 0 2 7 】 テトラキシアゾ化合物 (I) 又はその塩を偏光膜基材に含有させて偏光膜とする場合は、他の有機染料と併用することにより、色相を補正し、偏光性能を向上させることができる。この場合に用いられる有機染料としては、二色性の高いものであればいかなる染料でもよいが、特に耐光性に優れる染料を選択することによ

り、液晶プロジェクター用途に適した偏光膜とすることができる。

【 0 0 2 8 】 かかる有機染料の具体例としては、カラー・インデックス・ジェネリック・ネーム (Color Index Generic Name) で表すと、以下のものが例示される。

【 0 0 2 9 】 シー・アイ・ダイレクト・イエロー12

シー・アイ・ダイレクト・イエロー28

シー・アイ・ダイレクト・イエロー44

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ26

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ107

シー・アイ・ダイレクト・レッド2

シー・アイ・ダイレクト・レッド31

シー・アイ・ダイレクト・レッド79

シー・アイ・ダイレクト・レッド81

シー・アイ・ダイレクト・レッド247

【0030】本発明の染料系偏光膜は、テトラキスアゾ化合物(I)又はその塩からなる二色性染料や、テトラキスアゾ化合物(I)又はその塩と他の有機染料を含んでなる二色性染料を、偏光膜基材である高分子フィルムに公知の方法で含有させることによって、製造することができる。この高分子フィルムとしては、例えば、ポリビニルアルコール系の樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン/酢酸ビニル(EVA)樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂等からなるものが利用される。ここでいうポリビニルアルコール系の樹脂には、ポリ酢酸ビニルの部分又は完全ケン化物であるポリビニルアルコール自体の他、ケン化EVA樹脂のような、酢酸ビニルと他の共重合可能な単量体、例えば、エチレンやプロピレンのようなオレフィン類、クロトン酸やアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸類、不飽和スルホン酸類、ビニルエーテル類等との共重合体のケン化物、さらにはポリビニルアルコールをアルデヒドで変性したポリビニルホルマールやポリビニルアセタール等も包含される。偏光膜基材としては、ポリビニルアルコール系のフィルム、特にポリビニルアルコールフィルムが、染料の吸着性及び配向性の点から、好適に用いられる。

【0031】このような高分子フィルムに二色性染料を含有させるにあたっては、通常、高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、例えば次のようにして行うことができる。先ず、二色性染料を水に溶解して染浴を調製する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は0.0001~10重量%の範囲から選択される。又、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば、芒硝を染浴中で0.1~10重量%用いるのが好適である。このようにして調製した染浴に高分子フィルムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40~

80℃である。二色性染料の配向は、高分子フィルムを延伸することによって行われる。高分子フィルムの延伸は、例えば湿式法や乾式法等が採用される。延伸は、染色の前に行っても、染色の後に行ってもよい。

【0032】二色性染料を含有させ、配向させた高分子フィルムは、必要に応じて、公知の方法によりホウ酸処理等の後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率、偏光度及び耐久性を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理は、用いる高分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的には、ホウ酸濃度が1~15重量%、好ましくは5~10重量%の範囲の水溶液を用い、30~80℃、好ましくは50~80℃の温度範囲で行われる。ホウ酸処理は、必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液を用いて、フィックス処理を併せて行ってもよい。

【0033】このようにして得られる染料系偏光膜は、その片面又は両面に、光学的透明性及び機械的強度に優れる保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜を形成する材料は、従来から使用されているものでよく、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン/六フッ化プロピレン共重合体のようなフッ素樹脂系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、ポリアミド系フィルム等が用いられる。

【0034】

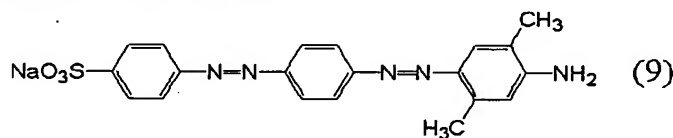
【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例により、何ら限定されるものではない。例中の「%」及び「部」は、特記ない限り、重量%及び重量部である。

【0035】実施例1

下式(9)

【0036】

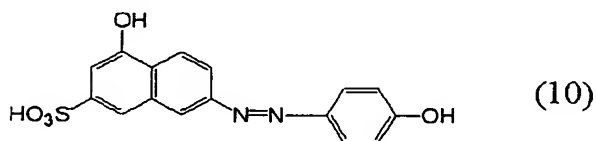
【化13】



【0037】で示されるジスアゾ化合物40部と亜硝酸ナトリウム14部を、水600部とN-メチルピロリドン600部の混合液に加え、常温で攪拌しながら、35%塩酸72部を加えて2時間ジアゾ化反応を行い、対応するジアゾ化合物の反応液を得た。他方、下式(10)

【0038】

【化14】



【0039】で示されるナフトール化合物28部を、水600部とN-メチルピロリドン100部の混合液に加えて、常温でpH7.5に調整後、攪拌しながら先に得たジアゾ化合物の反応液を2時間かけて滴下し、次いで40℃に昇温後、同温度で2時間攪拌して、前記式

(1)で示されるテトラキスアゾ化合物の塩を得た。こ

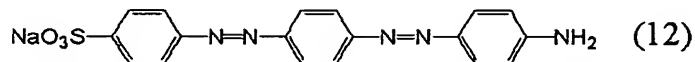
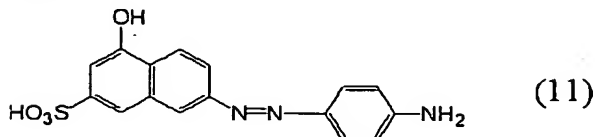
の塩は、水性媒体中における $\lambda_{\max}$ が560nmを示した。

【0040】実施例2

上式(10)で示される化合物に代えて、下記式(11)

【0041】

【化15】



【0045】で示されるジスアゾ化合物を用いる以外は実施例1と同様にして、上記式(3)で示されるテトラキスアゾ化合物の塩を得た。この塩は、水性媒体中における $\lambda_{\max}$ が544nmを示した。

【0046】実施例4

上式(9)で示されるジスアゾ化合物に代えて前記化合物(12)を用い、且つ、上式(10)で示されるナフトール化合物に代えて前記化合物(11)を用いる以外は実施例1と同様にして、上記式(4)で示されるテトラキスアゾ化合物の塩を得た。この塩は、水性媒体中における $\lambda_{\max}$ が556nmを示した。

【0047】実施例5

厚さ75 $\mu$ mのポリビニルアルコールフィルム〔クラレビニロン#7500、(株)クラレ製品〕を縦一軸に5倍延伸して、偏光膜基材とした。このポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま、実施例1で得たテトラキスアゾ化合物の塩(1)及び芒硝(染色助剤)を各々0.025%及び2%濃度で含み、pH1.1に調整された70℃の水溶液に浸漬した。次に、78℃の7.5%ホウ酸水溶液に5分間浸漬後、ポリビニルアルコールフィルムを取り出し、20℃の水で20秒間洗浄し、50℃で乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜の $\lambda_{\max}$ (膜の延伸方向の透過率が最小となる波長)は570nmであり、この偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。又、長時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

【0048】実施例6

染色浴の温度を65℃に、且つ、ホウ酸処理の温度を73℃に変更する以外は、実施例5と同様の処理を施して偏光膜を得た。得られた偏光膜の $\lambda_{\max}$ は570nmであった。この偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。又、長時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

【0049】実施例7

テトラキスアゾ化合物の塩(1)に代えてテトラキスアゾ化合物の塩(2)を用いる以外は、実施例5と同様の

【0042】で示されるナフトール化合物を用いる以外は実施例1と同様にして、上式(2)で示されるテトラキスアゾ化合物の塩を得た。この塩は、水性媒体中における $\lambda_{\max}$ が572nmを示した。

【0043】実施例3

上式(9)で示されるジスアゾ化合物に代えて、下記式(12)

【0044】

【化16】

処理を施して偏光膜を得た。得られた偏光膜の $\lambda_{\max}$ は580nmであった。この偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。又、長時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

【0050】実施例8

テトラキスアゾ化合物の塩(1)に代えて下表1に記載のテトラキスアゾ化合物の塩を用い、芒硝濃度を2%から0.2%に変更し、且つ、pH調整を省略する以外は、実施例5と同様の処理を施して偏光膜を得た。得られた偏光膜の $\lambda_{\max}$ は表1記載のとおりであった。これらの偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。又、長時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

【0051】

表1

テトラキスアゾ化合物の塩	$\lambda_{\max}$
前記式(1)の化合物の塩	570nm
前記式(2)の化合物の塩	580nm
前記式(3)の化合物の塩	540nm
前記式(4)の化合物の塩	560nm

【0052】実施例9

テトラキスアゾ化合物の塩(1)及びシー・アイ・ダイレクト・オレンジ39を各々、0.025%及び0.005%濃度で含む染料を用い、芒硝濃度を0.2%に変更し、且つpH調整を省略する以外は、実施例5と同様の処理を施して偏光膜を得た。得られた偏光膜の $\lambda_{\max}$ は570nmであった。この偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。又、長時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

【0053】

【発明の効果】本発明のテトラキスアゾ化合物又はその塩を含有する染料系偏光膜は、高い偏光性能を示し、耐久性と長時間暴露に対する耐光性に優れるので、緑チャンネル用液晶プロジェクター等の液晶表示体用途に好適である。